

① 26

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-163823

(43)Date of publication of application : 27.06.1995

(51)Int.Cl.

B01D 39/20
B01D 46/00

(21)Application number : 05-315199

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 15.12.1993

(72)Inventor : KOTANI WATARU
ONO YOSHIRO
KUMAZAWA KAZUHIKO

(54) POROUS CERAMIC HONEYCOMB FILTER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a porous ceramic honeycomb filter being suitable for removing fine particles in exhaust gas from a diesel engine, with a long collecting time and with a small number of time of regenerations.

CONSTITUTION: Porosity of a porous ceramic honeycomb filter is 45-60% and a relation between the specific surface area (Mm^2/g) of the whole fine pores opened and penetrated from the surface to the inside and the surface roughness ($\text{N}\mu\text{m}$) on the surface of the filter is in a range of $1,000\text{M}+85\text{N}\geq 530$. The thermal expansion coefficient of this filter in the flow path direction at $40-800-^{\circ}\text{C}$ is made smaller than $0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.

Filing info	Patent H05-315199 (15.12.1993)
Publication info	H07-163823 (27.6.1995)
Detailed info of application	Kind of examiner's decision(Grant) Kind of final decision(Grant) Date of final decision in examination stage(5.12.1997)
Date of request for examination	(20.11.1995)
Registration info	2726616 (5.12.1997)
Renewal date of legal status	(30.10.2007)

Legal status information includes 8 items below. If any one of them has any data, a number or a date would be indicated at the relevant part.

1. Filing info(Application number, Filing date)
2. Publication info(Publication number, Publication date)
3. Detailed info of application
 - * Kind of examiner's decision
 - * Kind of final decision
 - * Date of final decision in examination stage
4. Date of request for examination
5. Date of sending the examiner's decision of rejection(Date of sending the examiner's
6. Appeal/trial info
 - * Appeal/trial number, Date of demand for appeal/trial
 - * Result of final decision in appeal/trial stage, Date of final decision in appeal/trial
7. Registration info
 - * Patent number, Registration Date
 - * Date of extinction of right
8. Renewal date of legal status

For further details on Legal-Status, visit the following link.[PAJ help\(1-5\)](#)

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]In a porosity ceramic honeycomb filter used in order to divide into the gaseous phase and solid phase a compound phase which consists of solid phase and the gaseous phase, Not less than 45%, the porosity is 60% or less, and toward an inside from the surface Specific surface area (Mm^2/g) of an opening and all the fine pores to penetrate, A porosity ceramic honeycomb filter, wherein there is a relation to the range of $1000\text{M}+85\text{N} \geq 530$ with surface roughness (Nmum) in the filter surface.

[Claim 2]A porosity ceramic honeycomb filter characterized by a coefficient of thermal expansion of 40–800 ** of the passage direction being smaller than $0.5 \times 10^{-6}/**$ in a porous ceramic filter shown by claim 1.

[Claim 3]A porosity ceramic honeycomb filter, wherein the number of fine pores which carry out an opening to the surface in a porosity ceramic honeycomb filter shown by claim 1 is more than 1000–piece $[\text{/mm}]^2$.

[Claim 4]A porosity ceramic honeycomb filter, wherein area of fine pores which carry out an opening to the surface in a porosity ceramic honeycomb filter shown by claim 1 is not less than 15% of the area of a filter surface.

[Claim 5]A porosity ceramic honeycomb filter characterized by the average pore size being 40 micrometers or less in a porosity ceramic honeycomb filter shown by claim 1.

[Claim 6]A porosity ceramic honeycomb filter characterized by pore volume with the aperture of not less than 100 micrometers being 10% or less of whole pore volume in a porosity ceramic honeycomb filter shown by claim 1.

[Claim 7]A porosity ceramic honeycomb filter characterized by pore volume with the aperture of 40 micrometers or less being not less than 60% of whole pore volume in a porosity ceramic honeycomb filter shown by claim 1.

[Claim 8]A porosity ceramic honeycomb filter characterized by the construction material being quality of cordierite in a porosity ceramic honeycomb filter shown by claim 1.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to a suitable porous ceramic filter and its manufacturing method to remove the particles (soot) contained in the exhaust gas of a diesel power plant.

[0002]

[Description of the Prior Art]The porosity ceramic honeycomb filter which consists of cordierites is effective as a filter which is excellent in heat resistance compared with other materials, and is used especially at an elevated temperature. For example, it is used as a filter which catches the particles which exist in the exhaust gas of the vehicles which carry a diesel power plant.

[0003]Three, the collection efficiency of particles (soot), catching time, and pressure loss, are one of those which are made important about the characteristic of a porosity ceramic honeycomb filter. Catching time is the time which is below a constant-pressure loss and can catch a soot, and its longer one is especially preferred. One with desirable extending catching time is because the number of times which reproduces a filter by combustion can become fewer and degradation of a filter can be suppressed.

[0004]Although it is an easy thing to make catching time extend by opening many air holes in the wall which forms a filter, and reducing pressure loss, since collection efficiency falls, it is not preferred to open the air hole which the wall of a filter has. In order to make this catching performance improve, the art in which that aperture controls the ratio of the stoma which is 5-40 micrometers to a 40-100-micrometer osculum 5 to 40 times about the fine pores which carry out an opening to a filter surface is indicated by JP,61-129015,A. However, since it not only becomes a high cost, but [since it is necessary to add a firing agent in order to control surface fine pores by this art,] an improvement which suppresses the rise of pressure loss is not made, the load to an engine becomes large.

[0005]When the whole particle (3% or less and 45 micrometers or less) makes talc in a cordierite-ized raw material, and the particle size of silica 25% or less of the whole by weight % by weight % in a not less than 150-micrometer particle, the art which performs fine-pores control and for which catching performance is improved is indicated by JP,3-28413,A. However, in this art, in order to improve catching performance, talc and not only silica but kaolin and alumina which are other main raw materials were using the coarse grain raw material. After using kaolin with a coarse particle size, and an alumina raw material, it was possible by controlling the particle size distribution of talc and a silica raw material to have improved catching performance (catching time). However, since kaolin and alumina were also using the coarse grain raw material, there was a fault that the reactivity at the time of the cordierite formation in a firing process worsened, and the coefficient of thermal expansion of a honeycomb structured body became high.

[0006]Although the art of having suppressed pressure loss and lengthening catching time by furthermore forming a well hole in JP,58-70814,A at a filter barrier was indicated, surely with this art, although catching time became long, collection efficiency fell remarkably.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]In such a conventional porosity ceramic honeycomb filter, if it is going to acquire high collection efficiency, the rise of the pressure loss by soot catching will take place early. That is, the time (catching time) which can use a filter maintaining pressure loss below at a practical use level becomes short. Therefore, when attaching such a filter to the exhaust gas system of the vehicles which carry a diesel power plant, it was difficult to use such a filter under the conditions which reproduce a filter once per day. Degradation of a filter and an erosion happen selectively and make the performance as a filter fall remarkably, when the reproduction frequency of a filter increases.

[0008]The purpose of this invention has long catching time, and there is reproduction frequency in

providing the porosity ceramic honeycomb filter which are and for which it is sufficient. Another purpose of this invention is to provide the porous ceramic filter which improved simultaneously the thermal shock resistance (it is dependent on a coefficient of thermal expansion) under elevated-temperature use, and the two characteristics of catching performance.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In order to solve an aforementioned problem, a ceramic honeycomb filter of this invention, ** In a porosity ceramic honeycomb filter used in order to divide into the gaseous phase and solid phase a compound phase which consists of solid phase and the gaseous phase, Not less than 45%, the porosity is 60% or less, and toward an inside from the surface Specific surface area (Mm^2/g) (it is hereafter called fine-pores specific surface area) of an opening and all the fine pores to penetrate, There is a relation to the range of $1000M+85N \geq 530$ of surface roughness (N_{num}) in the filter surface.

[0010]** In the above-mentioned porous ceramic filter, it is characterized by a coefficient of thermal expansion of 40-800 ** of the passage direction being smaller than $0.5 \times 10^{-6}/**$.

** In the above-mentioned porosity ceramic honeycomb filter, it is characterized by the number of fine pores which carry out an opening to the surface being more than 1000-piece $[/mm]^2$.

** In the above-mentioned porosity ceramic honeycomb filter, it is characterized by area of fine pores which carry out an opening to the surface being not less than 15% of the area of a filter surface.

[0011]** In the above-mentioned porosity ceramic honeycomb filter, it is characterized by the average pore size being 40 micrometers or less.

** In the above-mentioned porosity ceramic honeycomb filter, it is characterized by pore volume with the aperture of not less than 100 micrometers being 10% or less of whole pore volume.

** In the above-mentioned porosity ceramic honeycomb filter, it is characterized by pore volume with the aperture of 40 micrometers or less being not less than 60% of whole pore volume.

[0012]** In the above-mentioned porosity ceramic honeycomb filter, it is characterized by the construction material being quality of cordierite. A filter with which it is satisfied of conditions of use in a real vehicle can be obtained by extending catching time rather than a filter by conventional technology, maintaining collection efficiency of a porous ceramic filter to not less than 90%. As the concrete method, In order to extend catching time, it found out that area (it is called an effective filtering area below) which catches a soot on the ceramics filter surface and a porous ceramic filter which made the number of fine pores chained and penetrated which controls a rise of pressure loss increase from a filter surface to an inside were effective.

[0013]Specifically A result of various experiments, When it was going to obtain 1.5 times as much catching time as a filter created by conventional technology, it found out that it was required to fill a relation of $1000M+85N \geq 530$ toward an inside between specific surface area (M) of an opening and all the fine pores to penetrate and surface roughness (N) of a filter surface from the surface. An increase in a chain hole inside a filter is acquired by the increase in fine-pores specific surface area of fine pores which exist in the surface and inside. That is, when it is the same pore volume, the number of fine pores will increase that the surface area increases. And probability that fine pores will contact because the number of holes increases becomes high, and is easy coming to also follow chain nature on it. In order to make pore surface area of fine pores which exist in a filter increase, it is effective to make a talc raw material into a particle and to open many stomata.

[0014]It is thought from a mechanism that on the other hand a soot discharged from a diesel power plant is caught on the surface of a filter that an increase in an effective filtering area is an increase in a collection surface product of a filter surface. In order to make an effective filtering area increase, it is effective to make surface roughness coarse and to make a collection surface product increase. It is effective to use a silica raw material as coarse grain, for making surface roughness of a filter surface coarse.

[0015]Although it is possible for also making fine-pores specific surface area in a filter and surface roughness increase independently to improve catching performance, It becomes a still better improvement that both M and N make it increase, filling a relation of $1000M+85N \geq 530$ between fine-pores specific surface area (M) and surface roughness (N) of a filter surface. Especially as a fine-pores formation raw material, talc and silica can be considered as a large thing of a contribution of fine-pores formation. Mean particle diameter of these two raw materials fills a relation of \geq (mean particle diameter of 2x silica) (mean particle diameter of talc), it enabled it for mean particle diameter of talc to be satisfied with mean particle diameter of 40-micrometer or less silica using a raw material system which is 80 micrometers or less of a relation of $1000M+85N \geq 530$, and to extend catching time.

[0016]As a combination of a particle size of talc and silica, as shown in drawing 1, the following common

cases can be considered. a result where whose fine-pores specific surface area (M) fine pores which many stomata will exist uniformly and are chained increase, and increases being brought, since in the case of the case 1 both particle size of talc and silica is fine, an effect of particle shape does not show up but a raw material distributes both raw materials uniformly, but. However, since it is fine-grained, an increase in surface roughness (N) cannot be expected.

[0017]In the case of the case 2, since the particle size is fine, an effect of particle shape does not show up but talc is distributed uniformly. An effect (coarse particles gather near the center of a rib) of shape which it is coarse since the particle itself is spherical although it is coarse, but [therefore] is received does not show up easily, and silica is also distributing this uniformly. Therefore, coarse silica located in the surface increases surface roughness (N), and fine talc makes a stoma increase on the whole, fine-pores specific surface area (M) is made increased, and it is the best.

[0018]In the case of the case 3, since a silica raw material is fine, it is distributed to homogeneity. However, since a talc raw material is coarse and stratified, they gather for a rib center section easily that an effect of particle shape shows up easily. Therefore, an increase in surface roughness (N) cannot be expected that coarse particles cannot gather in a filter surface easily. Since many coarse particles will exist also in a center of filter part and an osculum will arise, fine-pores specific surface area (M) decreases, and the chain nature of fine pores also worsens in connection with it.

[0019]In the case of the case 4, since it is coarse, talc will gather focusing on a rib, and on the whole, silica will distribute talc and a silica raw material uniformly. Therefore, by a coarse silica particle which exists in a filter surface, since [of what increasing] the particles are coarse on the whole, surface roughness (N) produces only an osculum, but fine-pores specific surface area's (M)'s decreases, and worsens about chain nature in connection with it.

[0020]

[Function and Effect(s) of the Invention]According to this invention, by making the number of the fine pores chained and penetrated from the effective filtering area and filter surface of a ceramics filter to an inside increase, catching time is longer than conventional technology, and few honeycomb filters which are reproduction frequency are obtained.

[0021]

[Example]Hereafter, the example of this invention is described. The porous ceramic filter by this invention is manufactured as follows, for example. First, the SiO_2 :42-56 % of the weight centering on the point forming [cordierite theoretical], aluminum $_2\text{O}_3$:42-56 % of the weight, MgO : So that it may become 12 to 16% of the weight of a field Talc, Kaolin, alumina, silica, and other cordierite-ized raw materials are prepared, Ostomy agents, such as graphite, are added to this mixture zero to 50% of the weight, the mix of the solvents, such as forming assistants, such as a methyl cellulose and a surface-active agent, water, and alcohol, is added and carried out further, and it is considered as a honeycomb structured body by extrusion molding. After a cordierite-ized reaction calcinates this honeycomb structured body at the temperature which may advance enough, the one end and another side end of a breakthrough are blockaded by turns (1000 nyctopia **** stop), and a predetermined ceramics filter is obtained.

[0022]An example is given further and the example of this invention is described. The cordierite-ized raw material of various particle sizes as shown in Table 1 as an illustration sample of this invention was prepared. Kneading mixing of these was carried out, and it fabricated to rib thickness:0.45mm and size:118phimmx152Lmm, and was considered as the ceramics filter. About these ceramics filters, measurement of porosity, pore distribution, and fine-pores specific surface area was performed with the method of mercury penetration. Surface roughness was measured with the contact process. About surface opening fine pores, it analyzed using the image processing device. Measurement of collection efficiency and pressure loss was performed as filter characteristics.

[0023]The result is shown in Table 1 and 2. The sample numbers 1-8 were made into the comparative example among Table 1, and 9-17 were made into the example of this invention. The characteristic of the sample numbers 1-17 in Table 1 is shown in Table 2. Catching time measurement in Table 2 measured time until the value of pressure loss rises to $1.6 \times 10^3 \text{ mmHg}$, and was performed. The measurement result of pressure loss is shown in drawing 2. Since collection efficiency is low about the sample numbers 3 and 4, it is not illustrated.

[0024]

[Table 1]

試料 番号	タルク 平均 粒子径 (μm)	シリカ 平均 粒子径 (μm)	カオリン 平均 粒子径 (μm)	アルミナ 平均 粒子径 (μm)	タルク 平均粒子径 ／シリカ 平均粒子径	グرافァイト 添加量 (%)	
1	28	15	9	2	1.87	20	比 較 例
2	55	30	9	2	1.83	20	
3	60.0	85.0	8.5	5.5	0.75	20	
4	22.3	100.0	3.3	1.8	2.23	20	
5	30.0	使用せず	8.5	5.5	—	20	
6	80.0	19.8	3.3	1.8	4.04	20	
7	22.3	6.0	3.3	1.8	3.72	20	
8	11.3	5.0	3.3	1.8	2.26	25	
9	40.0	20.0	3.3	1.8	2.00	30	実 施 例
10	40.0	31.0	3.3	1.8	1.29	10	
11	22.3	19.8	3.3	1.8	1.13	15	
12	22.3	19.8	3.3	1.8	1.13	20	
13	10.0	40.0	3.3	1.8	0.25	20	
14	40.0	40.0	4.5	1.8	1.00	20	
15	10.9	19.8	3.3	1.8	0.55	25	
16	3.8	19.8	3.3	1.8	0.19	30	
17	3.8	6.0	3.3	1.8	0.63	30	

[0025]

[Table 2]

試料番号	細孔比表面積 (m^2/g)	表面粗さ (μm)	気孔率 (%)	熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}C$)	1000M+85N 値	細孔容積		平均細孔径 (μm)	表面開口細孔		捕集 効率 (%)	捕集 時間 (分)
						$\leq 40 \mu m$ (%)	$\geq 100 \mu m$ (%)		総数 (個/ mm^2)	面積率 (%)		
1	—	—	52	0.51	—	—	3.0	—	—	—	98	6
2	—	—	60	0.58	—	—	3.2	—	—	—	95	25
3	0.06	7.1	53	0.93	664	54.8	11.2	42.1	700	18.3	54.0	>50
4	0.10	6.8	56	0.41	678	52.1	12.4	20.0	1000	16.3	61.0	>50
5	0.07	3.8	49	0.56	393	89.4	3.1	14.1	2200	15.0	95.0	10.0
6	0.11	4.2	53	0.44	457	58.9	9.0	33.8	1100	16.3	90.0	10.7
7	0.19	3.7	51	0.28	505	93.8	2.3	10.9	2100	17.1	97.3	13.0
8	0.26	3.1	49	0.19	523	91.0	2.8	19.2	3800	17.0	94.3	14.9
9	0.14	4.6	54	0.29	531	62.0	5.9	34.0	1000	15.8	90.3	15.0
10	0.15	7.4	45	0.33	779	73.7	5.7	24.6	900	11.1	90.5	20.9
11	0.10	5.1	46	0.08	534	89.7	3.0	15.0	1400	17.4	97.6	15.1
12	0.17	5.2	52	0.10	612	91.1	2.9	14.8	1800	16.1	99.0	21.5
13	0.22	6.5	55	0.23	773	86.2	3.5	18.3	2400	15.7	90.1	35.1
14	0.09	6.9	55	0.46	677	60.4	7.5	34.6	1200	15.2	90.2	28.5
15	0.35	3.8	53	0.08	673	96.1	1.8	6.9	4100	18.3	97.6	29.6
16	0.29	4.3	50	0.01	656	90.8	3.0	9.9	4500	15.1	96.7	28.1
17	0.40	2.3	47	0.01	596	97.1	0.9	5.1	5600	15.8	98.6	19.9

[0026] The improvement in catching time was possible to some extent by enlarging mean particle diameter of talc and silica so that the comparative example of the sample numbers 1 and 2 in Table 2 might show. However, since kaolin and alumina also use coarse grain particles, the coefficient of thermal expansion is all large with more than $0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}C$. On the other hand, in order to reduce pressure loss like the sample numbers 3 and 4 in Table 2, when particle sizes, such as talc and silica, are enlarged too much, since the stoma beyond aperture:100micrometer increases and collection efficiency falls substantially, an use area is limited in actual use. From a viewpoint of collection-efficiency maintenance to as mentioned above, an

aperture: In order to suppress the rate of a not less than 100-micrometer stoma to 10% or less, it is preferred that especially a use silica particle size shall be 80 micrometers or less.

[0027]The result of having plotted the catching time of the sample numbers 5-17 in Table 2 to fine-pores specific surface area ($M:m^2/g$) and surface roughness ($N:micrometer$) is shown in drawing 3. A white round head shows the sample numbers 5-8, and a black dot shows the sample numbers 9-17. The number beside data shows a sample number and the number in a parenthesis shows catching time (minute). It depends for catching time to fine-pores specific surface area (M) and surface roughness (N) strongly so that more clearly than a figure. From a required thing, at least 1.5 times as many catching time in actual use to the conventional article of the silica non-use shown in the sample number 5 as a comparative example. It became clear that the filter which has the fine-pores specific surface area (M) which obtain the relation which becomes $1000M+85N \geq 530$, and fill this relation, and surface roughness (N) was superior to the sample numbers 8, 9, and 11 (catching time is near 1.5 times of elegance conventionally) in catching time. Such long catching time is obtained that the value of $1000M+85N$ is generally large as shown in the sample numbers 9-17 in Table 2.

[0028]On the other hand, if the number of surface opening fine pores becomes less than 1000-piece $[/mm]^2$ like the sample number 10, the breathability in a collection surface will decrease, and catching time is shortened to the thing (sample number 13) of the level by the value which is $1000M+85N$. if the rate of a stoma of 40 micrometers or less becomes low with 60% like the sample number 14, catching time will be shortened by the value of $1000M+85N$ to the thing (sample number 15) of the level. As mentioned above, in catching time extension, it is so desirable that there are many stomata of 40 micrometers or less and there are more surface opening fine pores (or area rate).

[0029]The manufacturing method of the filter which has the characteristic of filling the becoming relation is as follows $1000M+85N \geq 530$. The target filter is obtained by control of fine-pores specific surface area (M) and surface roughness (N) being possible, and using talc of the twice [less than] as many particle size as this especially to a use silica particle size by talc and silica, among use raw materials.

[0030]Like the sample number 17 in Table 2, when a talc particle size and a silica particle size are small, since the number of stomata increases and chain nature becomes good, the value of fine-pores specific surface area (M) is improved greatly, and they can attain extension of catching time. Like the sample number 14 in Table 2, the value of surface roughness (N) is greatly improved by the big surface open pore formation by silica with a big particle size, and a talc particle size and a silica particle size can attain extension of catching time, when [comparison] large.

[0031]When a silica particle size is small enlarged for a talc particle size like the sample number 13 in Table 2, While the value of fine-pores specific surface area (M) is greatly improved because chain nature becomes good because talc with a small particle size distributes uniformly in a rib, the value of surface roughness (N) is greatly improved by big surface open pore formation of silica with a big particle size, and catching time can extend greatly.

[0032]When a talc particle size becomes larger [a silica particle size] than twice like the sample numbers 6, 7, and 8 in Table 2, Talc is stratified when a silica particle size is more greatly made smaller especially for a talc particle size, Since the silica with a small particle size cannot form a big surface open pore, the value of surface roughness (N) also falls, at the same time the value of fine-pores specific surface area (M) falls because the increase of an osculum blockaded by gathering for the inside of a rib and chain nature worsen, since it is extrusion molding when a particle size is large. For this reason, the prolong effect of catching time is thin. Especially about talc, as compared with surface fine pores, an internal blockade hole can be decreased because a particle size shall be 40 micrometers or less.

[0033]as mentioned above, the thing for which talc of the twice [less than] as many particle size as this is used to a use silica particle size -- $1000M+85N \geq 530$ -- the filter which has the fine-pores specific surface area (M) which fill a relation, and surface roughness (N) is obtained, and this is the outstanding filter of 1.5 or more times of the former [time / catching]. Low-thermal-expansion-ization of a filter is important in order to raise thermal shock resistance. When the coefficient of thermal expansion of a filter is too large, it is because problems, such as a crack generation, will be caused by the temperature gradient in the filter by particle combustion at the time of filter regeneration and the life of a filter will be shortened.

[0034]In this invention, by using the particle possible kaolin and an alumina raw material, reactivity at the time of cordierite formation was improved, and the coefficient of thermal expansion was made low. By using less than kaolin:5micrometer and less than alumina:2micrometer among the raw materials specifically used at the time of manufacture as shown in Table 1, as shown in Table 2, the coefficient of thermal expansion

was able to be made below into 0.5×10^{-6} /**. Although it is some by making kaolin and an alumina raw material into a particle, a stoma will be opened into a filter barrier and the free passage nature of the fine pores of a filter will also improve. The raw material particle size of talc and silica was adjusted on it, and catching performance (catching time) has been improved.

[0035]In order to secure porosity (45%), a certain amount of thing to do for the quantity use of the ostomy agent is desirable.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is an explanatory view showing the effect which the particle size of talc and silica exerts on the surface roughness of fine-pores specific surface area and a filter.

[Drawing 2]It is the figure which plotted the rise of the pressure loss by soot catching to measuring time.

[Drawing 3]It is the figure which plotted the catching time-measurement result to the surface roughness of fine-pores specific surface area and a filter.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

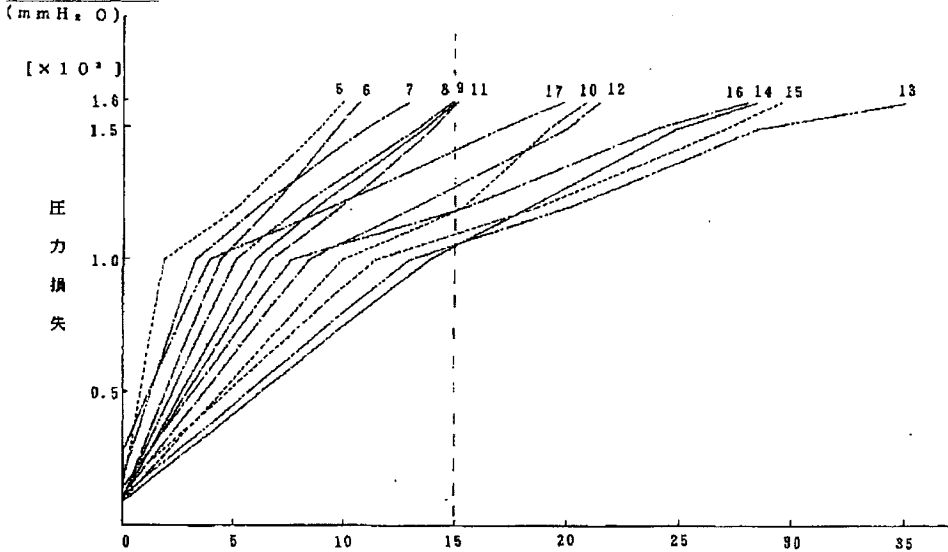
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

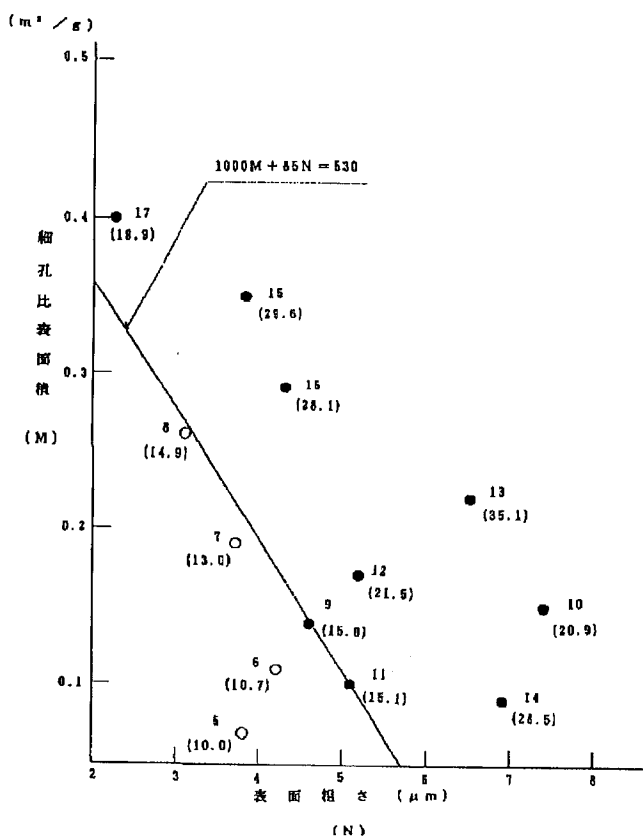
[Drawing 1]

	タルク 粒度	シリカ 粒度	押出成型品内の タルク (○)、シリカ (△) 原料分散状態	細孔比 表面積 (M)	表面 粗さ (N)
ケース 1	細かい	細かい		○	×
ケース 2	細かい	粗い		○	○
ケース 3	粗い	細かい		×	×
ケース 4	粗い	粗い		×	○

[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CORRECTION OR AMENDMENT

[Kind of official gazette]Printing of amendment by the regulation of 2 of Article 17 of Patent Law
 [Section classification] The 1st classification of the part II gate
 [Publication date]December 10, Heisei 8 (1996)

[Publication No.]JP,7-163823,A
 [Date of Publication]June 27, Heisei 7 (1995)
 [Annual volume number] Publication of patent applications 7-1639
 [Application number]Japanese Patent Application No. 5-315199
 [International Patent Classification (6th Edition)]

B01D 39/20

46/00 302
 [FI]

B01D 39/20 D 9441-4D

46/00 302 9441-4D
 [Written amendment]
 [Filing date]November 20, Heisei 7
 [Amendment 1]
 [Document to be Amended]Specification
 [Item(s) to be Amended]Claim
 [Method of Amendment]Change
 [Proposed Amendment]
 [Claim(s)]

[Claim 1]In a porosity ceramic honeycomb filter used in order to divide into the gaseous phase and solid phase a compound phase which consists of solid phase and the gaseous phase, The porosity is not less than 45% of 60% or less, and pore volume with the aperture of not less than 100 micrometers is 10% or less

of whole pore volume, and toward an inside from the surface Specific surface area (Mm^2/g) of an opening and all the fine pores to penetrate, A porosity ceramic honeycomb filter, wherein there is a relation to the range of $1000\text{M}+85\text{N} \geq 530$ with surface roughness (Nmum) in the filter surface.

[Claim 2]A porosity ceramic honeycomb filter characterized by a coefficient of thermal expansion of 40-800 ** of the passage direction being smaller than $0.5 \times 10^{-6}/**$ in a porous ceramic filter shown by claim 1.

[Claim 3]A porosity ceramic honeycomb filter, wherein the number of fine pores which carry out an opening to the surface in a porosity ceramic honeycomb filter shown by claim 1 is more than 1000-piece $[\text{/mm}]^2$.

[Claim 4]A porosity ceramic honeycomb filter, wherein area of fine pores which carry out an opening to the surface in a porosity ceramic honeycomb filter shown by claim 1 is not less than 15% of the area of a filter surface.

[Claim 5]A porosity ceramic honeycomb filter characterized by the average pore size being 40 micrometers or less in a porosity ceramic honeycomb filter shown by claim 1.

[Claim 6]A porosity ceramic honeycomb filter characterized by pore volume with the aperture of 40 micrometers or less being not less than 60% of whole pore volume in a porosity ceramic honeycomb filter

shown by claim 1.

[Claim 7] A porosity ceramic honeycomb filter characterized by the construction material being quality of cordierite in a porosity ceramic honeycomb filter shown by claim 1.

[The amendment 2]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0005

[Method of Amendment] Change

[Proposed Amendment]

[0005] When the whole particle (3% or less and 45 micrometers or less) makes talc in a cordierite-ized raw material, and the particle size of silica 25% or less of the whole by weight % by weight % in a not less than 150-micrometer particle, the art which performs fine-pores control and for which catching performance is improved is indicated by JP,3-284313,A. However, in this art, in order to improve catching performance, talc and not only silica but kaolin and alumina which are other main raw materials were using the coarse grain raw material. After using kaolin with a coarse particle size, and an alumina raw material, it was possible by controlling the particle size distribution of talc and a silica raw material to have improved catching performance (catching time). However, since kaolin and alumina were also using the coarse grain raw material, there was a fault that the reactivity at the time of the cordierite formation in a firing process worsened, and the coefficient of thermal expansion of a honeycomb structured body became high.

[Amendment 3]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0009

[Method of Amendment] Change

[Proposed Amendment]

[0009]

[Means for Solving the Problem] In order to solve an aforementioned problem, a ceramic honeycomb filter of this invention, ** In a porosity ceramic honeycomb filter used in order to divide into the gaseous phase and solid phase a compound phase which consists of solid phase and the gaseous phase, The porosity is not less than 45% of 60% or less, and pore volume with the aperture of not less than 100 micrometers is 10% or less of whole pore volume, There are specific surface area (Mm^2/g) (it is hereafter called fine-pores specific surface area) of an opening and all the fine pores to penetrate and a relation to the range of $1000\text{M}+85\text{N} \geq 530$ of surface roughness (Nmum) in the filter surface toward an inside from the surface.

[Amendment 4]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0021

[Method of Amendment] Change

[Proposed Amendment]

[0021]

[Example] Hereafter, the example of this invention is described. The porous ceramic filter by this invention is manufactured as follows, for example. First, the SiO_2 :42-56 % of the weight centering on the point forming [cordierite theoretical], aluminum₂O₃:30-45 % of the weight, MgO : So that it may become 12 to 16% of the weight of a field Talc, Kaolin, alumina, silica, and other cordierite-ized raw materials are prepared, Ostomy agents, such as graphite, are added to this mixture zero to 50% of the weight, the mix of the solvents, such as forming assistants, such as a methyl cellulose and a surface-active agent, water, and alcohol, is added and carried out further, and it is considered as a honeycomb structured body by extrusion molding. After a cordierite-ized reaction calcinates this honeycomb structured body at the temperature which may advance enough, the one end and another side end of a breakthrough are blockaded by turns (1000 nyctopia **** stop), and a predetermined ceramics filter is obtained.

[Translation done.]

【物件名】

資料 1

【添付書類】



資料 1

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-163823

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 6 月 27 日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 39/20		D		
46/00	3 0 2	7446-4D		

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平5-315199	(71) 出願人	000004064 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町 2 番 56 号
(22) 出願日	平成 5 年 (1993) 12 月 15 日	(72) 発明者	小谷 亘 愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町 2 番 56 号 日 本碍子株式会社内
		(72) 発明者	小野 芳朗 愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町 2 番 56 号 日 本碍子株式会社内
		(72) 発明者	熊澤 和彦 愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町 2 番 56 号 日 本碍子株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 服部 雅紀

(54) 【発明の名称】 多孔質セラミックハニカムフィルタ

(57) 【要約】

【目的】 ディーゼルエンジンの排ガス中に含まれる微粒子を除去するのに好適な、捕集時間が長く、再生回数が少なく、足る多孔質セラミックハニカムフィルタを提供する。

【構成】 多孔質セラミックハニカムフィルタの気孔率が 45%以上 60%以下であり、その表面から内部に向かって開口および貫通する全細孔の比表面積 (Mm^2/g) と、そのフィルタ表面における表面粗さ ($N\mu m$) との関係が $1000M + 85N \geq 530$ の範囲に有る。このフィルタの流路方向の 40~800℃の熱膨張係数は $0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ より小さくする。

(2)

特開平 7-163823

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固相および気相からなる混合相を気相と固相に分離するために用いる多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その気孔率が 45%以上 60%以下でありその表面から内部に向かって開口および貫通する全細孔の比表面積 (Mm^2/g) と、そのフィルタ表面における表面粗さ ($N\mu m$) との関係が $1000M+85N \geq 530$ の範囲に有ることを特徴とする多孔質セラミックハニカムフィルタ。

【請求項 2】 請求項 1 で示す多孔質セラミックフィルタにおいて、その流路方向の $40 \sim 800^\circ C$ の熱膨張係数が $0.5 \times 10^{-6}/^\circ C$ より小さいことを特徴とする多孔質セラミックハニカムフィルタ。

【請求項 3】 請求項 1 で示す多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その表面に開口する細孔の数が 1000 個/ mm^2 以上であることを特徴とする多孔質セラミックハニカムフィルタ。

【請求項 4】 請求項 1 で示す多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その表面に開口する細孔の面積がフィルタ表面の面積の 15%以上であることを特徴とする多孔質セラミックハニカムフィルタ。

【請求項 5】 請求項 1 で示す多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その平均細孔径が $40\mu m$ 以下であることを特徴とする多孔質セラミックハニカムフィルタ。

【請求項 6】 請求項 1 で示す多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その孔径 $100\mu m$ 以上の細孔容積が全細孔容積の 10%以下であることを特徴とする多孔質セラミックハニカムフィルタ。

【請求項 7】 請求項 1 で示す多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その孔径 $40\mu m$ 以下の細孔容積が全細孔容積の 60%以上であることを特徴とする多孔質セラミックハニカムフィルタ。

【請求項 8】 請求項 1 で示す多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その材質がコーゼライト質であることを特徴とする多孔質セラミックハニカムフィルタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ディーゼルエンジンの排ガス中に含まれる微粒子（スート）を除去するのに好適な、多孔質セラミックフィルタとその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 コーゼライトからなる多孔質セラミックハニカムフィルタは他の材料に比べて耐熱性に優れ、特に高温で使用されるフィルタとして有効である。例えば、ディーゼルエンジンを搭載する車両の排ガス中に存在する微粒子を捕集するフィルタとして使用されている。

【0003】 多孔質セラミックハニカムフィルタの特性に関して重要とされているものに微粒子（スート）の捕集効率、捕集時間および圧力損失の 3 つがある。中でも捕集時間は一定圧力損失以下でスートを捕集できる時間であり長い方が好ましい。捕集時間を延長することが望ましいのは、燃焼によりフィルタを再生させる回数が減りフィルタの劣化を抑えることができるためである。

【0004】 フィルタを形成する壁体に大気孔を数多く開けて圧力損失を低下させることにより捕集時間を延長させることは容易なことであるが、フィルタの壁体に多過ぎる大気孔を開けることは捕集効率が低下するため好ましくない。この捕集性能を改善させるために、特開昭 61-129015 号公報にはフィルタ表面に開口する細孔に関してその孔径が $5 \sim 40\mu m$ の小孔と $40 \sim 100\mu m$ の大孔の比を $5 \sim 40$ 倍に制御する技術が開示されている。しかしながら、この技術では表面細孔を制御するために発泡剤を添加する必要があるためコスト高になるだけでなく、圧力損失の上昇を抑えるような改善が行われていないため、エンジンに対する負荷が大きくなる。

【0005】 また特開平 3-28413 号公報にはコーゼライト化原料中のタルク、シリカの粒度が $150\mu m$ 以上の粒子が重量%で全体の 3%以下かつ $45\mu m$ 以下の粒子が重量%で全体の 25%以下とすることにより、細孔制御を行い捕集性能を改善する技術が開示されている。しかしながらこの技術では、捕集性能を改善するためにタルク、シリカのみならず他の主原料であるカオリン、アルミナも粗粒な原料を使用していた。粒度の粗いカオリン、アルミナ原料を使用した上で、タルク、シリカ原料の粒度分布を制御することにより捕集性能（捕集時間）を改良することは可能であった。しかし、カオリン、アルミナも粗粒な原料を使用しているため焼成過程におけるコーゼライト形成時における反応性が悪くなりハニカム構造体の熱膨張係数が高くなるという欠点があった。

【0006】 さらに特開昭 58-70814 号公報にはフィルタ隔壁に吹抜孔を形成することにより圧力損失を抑え捕集時間を長くするという技術が開示されているが、この技術では確かに捕集時間は長くなるが捕集効率が著しく低下するのであった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 このような従来の多孔質セラミックハニカムフィルタでは、高い捕集効率を得ようすると、スート捕集による圧力損失の上昇が早く起こる。すなわち、圧力損失を実用レベル以下に保ったままフィルタを使用できる時間（捕集時間）が短くなる。そのため、ディーゼルエンジンを搭載する車両の排ガスシステムにこのようなフィルタを取りつける場合、フィルタを 1 日 1 回再生する条件下でこのようなフィルタを使用することは困難であった。またフィルタの再生回数

(3)

特開平7-163823

が増加することにより、フィルタの劣化、溶損が部分的に起こりフィルタとしての性能を著しく低下させることになる。

【0008】本発明の目的は、捕集時間が長く、再生回数が少なく、足る多孔質セラミックハニカムフィルタを提供することにある。また、本発明の別の目的は、高温使用下における耐熱衝撃性（熱膨張率に依存）および捕集性能の二つの特性を同時に改善するようにした多孔質セラミックフィルタを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明のセラミックハニカムフィルタは、

①固相および気相からなる混合相を気相と固相に分離するために用いる多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その気孔率が45%以上60%以下でありその表面から内部に向かって開口および貫通する全細孔の比表面積 (Mm^2/g) (以下、細孔比表面積と呼ぶ) と、そのフィルタ表面における表面粗さ ($N\mu m$) の関係が $1000M+85N \geq 530$ の範囲に有ることを特徴とする。

【0010】②上記の多孔質セラミックフィルタにおいて、その流路方向の40~800℃の熱膨張係数が $0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ より小さいことを特徴とする。

③上記の多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その表面に開口する細孔の数が1000個/ mm^2 以上であることを特徴とする。

④上記の多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その表面に開口する細孔の面積がフィルタ表面の面積の15%以上であることを特徴とする。

【0011】⑤上記の多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その平均細孔径が40 μm 以下であることを特徴とする。

⑥上記の多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その孔径100 μm 以上の細孔容積が全細孔容積の10%以下であることを特徴とする。

⑦上記の多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その孔径40 μm 以下の細孔容積が全細孔容積の60%以上であることを特徴とする。

【0012】⑧上記の多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その材質がコーゼライト質であることを特徴とする。多孔質セラミックフィルタの捕集効率を90%以上に維持しながら捕集時間を従来技術によるフィルタよりも延長することにより実車における使用の条件を満足するフィルタを得ることが出来る。その具体的な方法として、捕集時間を延長するためにセラミックフィルタ表面にスート捕集する面積（以下有効フィルタ面積と呼ぶ）とフィルタ表面から内部に圧力損失の上昇を抑制する連鎖し貫通した細孔の数を増加させた多孔質セラミックフィルタが有効であることを見出した。

【0013】具体的には種々の実験の結果、従来技術に

より作成されたフィルタの1.5倍の捕集時間を得ようとする表面から内部に向かって開口および貫通する全細孔の比表面積 (M) とフィルタ表面の表面粗さ (N) との間に $1000M+85N \geq 530$ の関係を満たすことが必要であると見出した。フィルタ内部の連鎖孔の増加は、その表面および内部に存在する細孔の細孔比表面積の増加により得られる。即ち、同じ細孔容積である時その表面積が増加するということは細孔の数が増加することになる。そして孔の数が増加することで細孔どうしの接触する確率が高くなり連鎖性もそれに伴い良くなる。フィルタ内に存在する細孔の細孔比表面積を増加させるためには、タルク原料を微粒にし小孔を数多く開けることが有効である。

【0014】一方、ディーゼルエンジンから排出されるスートはフィルタの表面で捕集されるというメカニズムから有効フィルタ面積の増加はフィルタ表面の捕集面積の増加であると考えられる。有効フィルタ面積を増加させるためには表面粗さを粗くし捕集面積を増加させることが有効である。フィルタ表面の表面粗さを粗くするにはシリカ原料を粗粒にすることが有効である。

【0015】フィルタにおける細孔比表面積、表面粗さを単独で増加させることでも捕集性能を改善することは可能であるが、細孔比表面積 (M) とフィルタ表面の表面粗さ (N) との間に $1000M+85N \geq 530$ の関係を満たしながら M と N の両方ともを増加させる事が更に良い改善になる。細孔形成原料としては、特に細孔形成の寄与度の大きいものとしてタルクおよびシリカが考えられる。この二つの原料の平均粒子径が ($2 \times$ シリカの平均粒子径) \geq (タルクの平均粒子径) の関係を満たし、タルクの平均粒子径が40 μm 以下シリカの平均粒子径が80 μm 以下である原料系を使用することで $1000M+85N \geq 530$ の関係を満足し捕集時間を延長することが可能になった。

【0016】タルクとシリカの粒度の組み合わせとしては、図1に示すように次のような一般的なケースが考えられる。ケース1の場合、タルクとシリカの粒度が両方とも細かいので両原料とも粒子形状の効果が現れず原料が均一に分散するため、多くの小孔が満遍なく存在する事になり連鎖する細孔が増加し細孔比表面積 (M) は増える結果となるが、しかし粒子が細かいため表面粗さ (N) の増加は望めない。

【0017】ケース2の場合、タルクは粒度が細かいので粒子形状の効果が現れず均一に分散している。またシリカは粗いが粒子自体が球状であるために粗いが故に受ける形状の効果（粗い粒子がリブの中央付近に集まる）が現れ難く、これも均一に分散している。故に、表面に位置する粗いシリカが表面粗さ (N) を増加し、また細かいタルクが全体的に小孔を増加させ細孔比表面積 (M) をも増加させる事になり最も良好である。

【0018】ケース3の場合、シリカ原料は細かいので

(4)

特開平 7-163823

均一に分散する。しかし、タルク原料は粗くて層状であるために粒子形状の効果が現れやすくリブ中心部分に集まりやすい。故に、フィルタ表面に粗い粒子が集まり難く表面粗さ(N)の増加が望めない。また、フィルタ中心部にも粗い粒子が多く存在し大孔が生じる事になるために細孔比表面積(M)も少なくなりそれに伴い細孔の連鎖性も悪くなる。

【0019】ケース4の場合、タルク、シリカ原料とも粗いためタルクはリブ中心に集まり、シリカは全体的に均一に分散することになる。従って、フィルタ表面に存在する粗いシリカ粒子によって表面粗さ(N)は増加するものの全体的に粒子が粗いため大孔しか生じず細孔比表面積(M)は少なくなりそれに伴い連鎖性については悪くなる。

【0020】

【作用および発明の効果】本発明によれば、セラミックフィルタの有効フィルタ面積とフィルタ表面から内部への連鎖し貫通した細孔の数を増加させることにより、従来技術よりも捕集時間が長く、再生回数の少ないハニカムフィルタが得られる。

【0021】

【実施例】以下、本発明の実施例について述べる。本発明による多孔質セラミックフィルタは、例えば以下のようにして製造する。まず、コーゼライト理論組成点を中心とした SiO_2 :42~56重量%、 Al_2O_3 :42~56重量%、 MgO :12~16重量%の領域となるようにタルク、カオリン、アルミナ、シリカ、およびその他のコーゼライト化原料を調合し、この混合物

にグラファイト等の造孔剤を0~50重量%加え、さらにメチルセルロース、界面活性剤等の成形助剤、水、アルコール等の溶媒を加えて混合混練し、押し出し成形によってハニカム構造体とする。このハニカム構造体をコーゼライト化反応が十分進行し得る温度で焼成した後、貫通孔の一方端と他方端とを交互に閉塞(千鳥目封じ止め)し、所定のセラミックフィルタを得る。

【0022】本発明の実施例をさらに具体例を挙げて説明する。本発明の例証試料として表1に示すような種々の粒度のコーゼライト化原料を準備した。これらを混練混合し、リブ厚:0.45mm、サイズ:118φmm×152Lmmに成形してセラミックフィルタとした。

これらのセラミックフィルタについて、水銀圧入法により気孔率、細孔分布、および細孔比表面積の測定を行った。また、接触法により表面粗さの測定を行った。表面開口細孔については画像処理装置を用いて解析を行った。さらに、フィルタ特性として捕集効率、圧力損失の測定を行った。

【0023】その結果を表1および表2に示す。表1中、試料番号1~8を比較例、9~17を本発明の実施例とした。表1中の試料番号1~17の特性を表2に示す。表2中の捕集時間の測定は、圧力損失の値が $1.6 \times 10^3 \text{ mmHg}$ Oに上昇するまでの時間を測定して行った。圧力損失の測定結果を図2に示す。なお、試料番号3および4については捕集効率が低いため、図示されていない。

【0024】

【表1】

(5)

特開平7-163823

試料 番号	タルク 平均 粒子径 (μm)	シリカ 平均 粒子径 (μm)	カオリン 平均 粒子径 (μm)	アルミナ 平均 粒子径 (μm)	タルク 平均粒子径 / シリカ 平均粒子径	クマイト 添加量 (%)	
1	28	15	9	2	1.87	20	比 較 例
2	55	30	9	2	1.83	20	
3	50.0	35.0	8.5	5.5	0.75	20	
4	22.3	100.0	3.3	1.8	2.23	20	
5	30.0	使用せず	8.5	5.5	—	20	
6	80.0	19.8	3.3	1.8	4.04	20	
7	22.3	6.0	3.3	1.8	3.72	20	
8	11.3	5.0	3.3	1.8	2.26	25	
9	40.0	20.0	3.3	1.8	2.00	30	実 施 例
10	40.0	31.0	3.3	1.8	1.29	10	
11	22.3	19.8	3.3	1.8	1.13	15	
12	22.3	19.8	3.3	1.8	1.13	20	
13	10.0	40.0	3.3	1.8	0.25	20	
14	40.0	40.0	4.6	1.8	1.00	20	
15	10.9	19.8	3.3	1.8	0.55	25	
16	3.8	19.8	3.3	1.8	0.19	30	
17	3.8	6.0	3.3	1.8	0.63	30	

【0025】

【表2】

(6)

特開平 7-163823

試料番号	細孔比表面積 M (m^2/g)	表面粗さ N (μm)	気孔率 (%)	熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}C$)	1000M+85N 値	細孔容積		平均細孔径 (μm)	表面開口細孔		捕集 効率 (%)	捕集 時間 (分)
						$\leq 40 \mu m$ (%)	$\geq 100 \mu m$ (%)		総数 (個/ mm^2)	面積率 (%)		
1	—	—	52	0.51	—	—	3.0	—	—	—	98	6
2	—	—	60	0.56	—	—	3.2	—	—	—	95	25
3	0.06	7.1	53	0.93	664	54.8	11.2	42.1	700	18.3	54.0	>50
4	0.10	6.8	56	0.41	678	52.1	12.4	20.0	1000	16.3	61.0	>50
5	0.07	3.8	49	0.56	393	89.4	3.1	14.1	2200	15.0	95.0	10.0
6	0.11	4.2	53	0.44	467	58.9	9.0	33.8	1100	16.3	90.0	10.7
7	0.19	3.7	51	0.28	505	83.8	2.3	19.9	2100	17.1	97.3	13.0
8	0.26	3.1	49	0.19	523	91.0	2.8	19.2	3600	17.0	94.3	14.9
9	0.14	4.5	54	0.29	531	62.0	5.9	34.0	1000	15.8	90.3	15.0
10	0.15	7.4	45	0.33	779	73.7	5.7	24.6	900	11.1	90.5	20.9
11	0.10	5.1	46	0.08	534	89.7	3.0	15.0	1400	17.4	97.6	15.1
12	0.17	5.2	52	0.10	612	91.1	2.9	14.8	1800	16.1	99.0	21.5
13	0.22	6.5	55	0.23	773	86.2	3.5	15.3	2400	15.7	90.1	35.1
14	0.09	6.9	55	0.46	677	60.4	7.5	34.6	1200	15.2	90.2	28.5
15	0.35	3.8	53	0.08	673	96.1	1.8	6.9	4100	18.3	97.6	28.6
16	0.29	4.3	50	0.01	656	90.8	3.0	9.9	4500	16.1	96.7	28.1
17	0.40	2.3	47	0.01	596	97.1	0.9	5.1	5600	15.8	98.6	19.9

【0026】表2中の試料番号1、2の比較例からわかるように、タルク、シリカの平均粒子径を大きくすることにより捕集時間の向上はある程度可能であった。しかし、カオリン、アルミナも粗粒な粒子を用いているためにいずれも熱膨張率が $0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 以上と大きく

なっている。一方、表2中の試料番号3、4のように、圧力損失を低下させるためタルク、シリカ等の粒度を過度に大きくした場合、孔径: $100 \mu m$ 以上の気孔が増加して大幅に捕集効率が低下するため実使用において利用範囲が限定される。以上より、捕集効率維持の観点か

(7)

特開平 7-163823

ら孔径：100 μm 以上の気孔の割合を10%以下に抑えるため、特に使用シリカ粒度を80 μm 以下にすることが好ましい。

【0027】表2中の試料番号5～17の捕集時間を、細孔比表面積(M： m^2/g)と表面粗さ(N： μm)とに対してプロットした結果を図3に示す。白丸は試料番号5～8を、黒丸は試料番号9～17を示す。また、データの横の数字は試料番号を、カッコ内の数字は捕集時間(分)を示す。図より明らかなように、捕集時間は細孔比表面積(M)と表面粗さ(N)とに強く依存する。試料番号5に比較例として示したシリカ不使用の従来品に対して最低1.5倍の捕集時間が実使用において必要なことから、試料番号8、9、および11(捕集時間が従来品の1.5倍付近)より1000M+85N \geq 530なる関係を得、この関係を満たす細孔比表面積(M)と表面粗さ(N)とを有するフィルタが捕集時間において優れたものであることが判明した。表2中の試料番号9～17に示すように、一般的に1000M+85Nの値が大きいほど長い捕集時間が得られる。

【0028】一方、試料番号10のように表面開口細孔の数が1000個/ mm^2 未満になると捕集面における通気性が減少し、1000M+85Nの値が同レベルのもの(試料番号13)に対して捕集時間が短縮する。また、試料番号14のように40 μm 以下の小孔の割合が60%と低くなると、1000M+85Nの値が同レベルのもの(試料番号15)に対して捕集時間が短縮する。以上のように、40 μm 以下の小孔が多く、表面開口細孔の数(または面積率)がより多いほど捕集時間延長においては好ましい。

【0029】1000M+85N \geq 530なる関係を満たす特性を有するフィルタの製造方法は以下の通りである。使用原料のうちタルクとシリカによって細孔比表面積(M)と表面粗さ(N)の制御が可能であり、特に使用シリカ粒度に対してその2倍以下の粒度のタルクを使用することにより目的とするフィルタが得られる。

【0030】表2中の試料番号17のようにタルク粒度、シリカ粒度ともに小さい場合、小孔の数が増加して連鎖性がよくなるため細孔比表面積(M)の値が大きく改善され、捕集時間の延長が達成できる。表2中の試料番号14のようにタルク粒度、シリカ粒度ともに比較的大きい場合、粒度の大きなシリカによる大きな表面開口気孔形成により表面粗さ(N)の値が大きく改善され、捕集時間の延長が達成できる。

【0031】表2中の試料番号13のようにタルク粒度を小さくシリカ粒度を大きくした場合、粒度の小さいタルクがリブ内に満遍なく分散することで連鎖性がよくなることで細孔比表面積(M)の値が大きく改善されると

同時に、粒度の大きなシリカの大きな表面開口気孔形成により表面粗さ(N)の値が大きく改善され、捕集時間が大きく延長できる。

【0032】表2中の試料番号6、7および8のようにタルク粒度がシリカ粒度の2倍より大きくなる場合、特にタルク粒度をより大きくシリカ粒度をより小さくした場合、タルクは層状であり、粒度が大きいと押し出し成形のためリブ内部に集まることで閉塞した大孔が増し、連鎖性が悪くなることで細孔比表面積(M)の値が低下すると同時に、粒度の小さなシリカは大きな表面開口気孔を形成できないため表面粗さ(N)の値も低下する。このため、捕集時間の延長効果が薄い。特にタルクについては、粒度を40 μm 以下にすることで表面細孔に比して内部閉塞孔を減少することができる。

【0033】以上のように、使用シリカ粒度に対してその2倍以下の粒度のタルクを使用することにより、1000M+85N \geq 530なる関係を満たす細孔比表面積(M)と表面粗さ(N)を有するフィルタが得られ、これが捕集時間が従来の1.5倍以上という優れたフィルタである。また、フィルタの低熱膨張率は耐熱衝撃性を向上させるために重要である。フィルタの熱膨張率が過度に大きいと、フィルタ再生時に微粒子燃焼によるフィルタ内の温度差によりクラック発生などの問題が引き起こされ、フィルタの寿命を短縮することになるためである。

【0034】本発明では、できるだけ微粒なカオリン、アルミナ原料を使用することにより、コージュライト形成時における反応性を良くし熱膨張係数を低くした。具体的には、表1に示すように製造時に使用する原料のうちカオリン：5 μm 以下、アルミナ：2 μm 以下とすることにより、表2に示すようにその熱膨張率を0.5 \times 10 $^{-6}$ / $^{\circ}\text{C}$ 以下にすることができた。またカオリン、アルミナ原料を微粒にすることにより若干ではあるがフィルタ隔壁内に小孔を開けることになりフィルタの細孔の連通性も改善することになる。更にその上でタルク、シリカの原料粒度を調整し捕集性能(捕集時間)を改善した。

【0035】また、気孔率(45%)を確保するために造孔剤をある程度の量使用することが望ましい。

【図面の簡単な説明】

【図1】タルクとシリカの粒度が細孔比表面積とフィルタの表面粗さに及ぼす効果を示した説明図である。

【図2】スート捕集による圧力損失の上昇を測定時間に対してプロットした図である。

【図3】捕集時間の測定結果を細孔比表面積およびフィルタの表面粗さに対してプロットした図である。

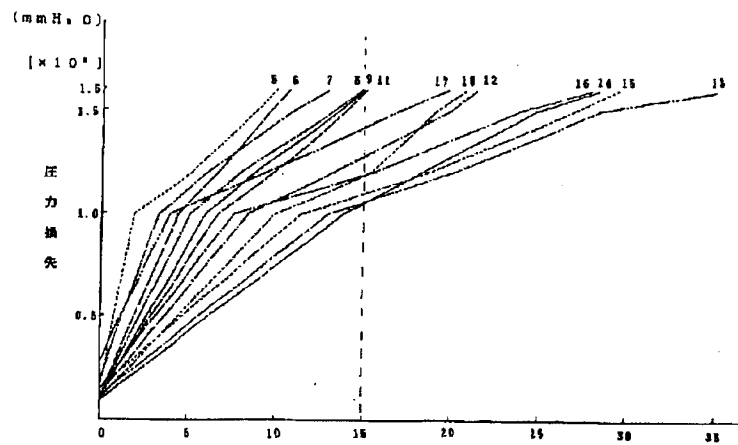
(8)

特開平 7-163823

【図 1】

	タルク 収率	シリカ 収率	吐出残層内の タルク (○)、シリカ (△) 原料分岐比率	細孔比 表面積 (M)	表面積 (N)
ケース 1	細かい	細かい		○	×
ケース 2	細かい	粗い		○	○
ケース 3	粗い	細かい		×	×
ケース 4	粗い	粗い		×	○

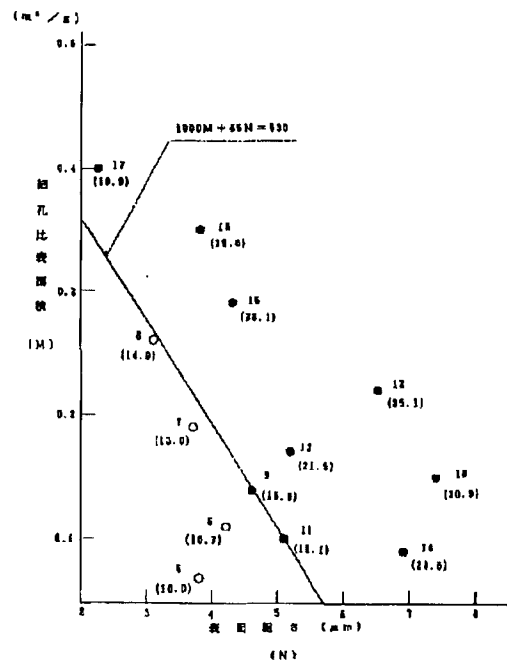
【図 2】



(9)

特開平 7-163823

【図 3】



(10)

特開平 7-163823

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 2 部門第 1 区分

【発行日】平成 8 年 (1996) 12 月 10 日

【公開番号】特開平 7-163823

【公開日】平成 7 年 (1995) 6 月 27 日

【年通号数】公開特許公報 7-1639

【出願番号】特願平 5-315199

【国際特許分類第 6 版】

B01D 39/20

46/00 302

【F I】

B01D 39/20 D 9441-4D

46/00 302 9441-4D

【手続補正書】

【提出日】平成 7 年 11 月 20 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固相および気相からなる混合相を気相と固相に分離するために用いる多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その気孔率が 45%以上 80%以下であり、その孔径 $100\mu\text{m}$ 以上の細孔容積が全細孔容積の 10%以下であり、その表面から内部に向かって開口および貫通する全細孔の比表面積 (Mm^2/g) と、そのフィルタ表面における表面粗さ ($\text{N}\mu\text{m}$) との関係が $1000\text{M} + 85\text{N} \geq 530$ の範囲に有ることを特徴とする多孔質セラミックハニカムフィルタ。

【請求項 2】 請求項 1 で示す多孔質セラミックフィルタにおいて、その流路方向の $40\sim 800^\circ\text{C}$ の熱膨張係数が $0.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ より小さいことを特徴とする多孔質セラミックハニカムフィルタ。

【請求項 3】 請求項 1 で示す多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その表面に開口する細孔の数が $1000\text{個}/\text{mm}^2$ 以上であることを特徴とする多孔質セラミックハニカムフィルタ。

【請求項 4】 請求項 1 で示す多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その表面に開口する細孔の面積がフィルタ表面の面積の 15%以上であることを特徴とする多孔質セラミックハニカムフィルタ。

【請求項 5】 請求項 1 で示す多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その平均細孔径が $40\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする多孔質セラミックハニカムフィルタ。

【請求項 6】 請求項 1 で示す多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その孔径 $40\mu\text{m}$ 以下の細孔容積

が全細孔容積の 60%以上であることを特徴とする多孔質セラミックハニカムフィルタ。

【請求項 7】 請求項 1 で示す多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その材質がコーゼライト質であることを特徴とする多孔質セラミックハニカムフィルタ。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】また特開平 3-284313 号公報にはコーゼライト化原料中のタルク、シリカの粒度を $150\mu\text{m}$ 以上の粒子が重量%で全体の 3%以下かつ $45\mu\text{m}$ 以下の粒子が重量%で全体の 25%以下とすることにより、細孔制御を行い捕集性能を改善する技術が開示されている。しかしながらこの技術では、捕集性能を改善するためにタルク、シリカのみならず他の主原料であるカオリン、アルミナも粗粒な原料を使用していた。粒度の粗いカオリン、アルミナ原料を使用した上で、タルク、シリカ原料の粒度分布を制御することにより捕集性能（捕集時間）を改良することは可能であった。しかし、カオリン、アルミナも粗粒な原料を使用しているため焼成過程におけるコーゼライト形成時における反応性が悪くなりハニカム構造体の熱膨張係数が高くなるという欠点があった。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明のセラミックハニカムフィルタは、①固相お

(11)

特開平 7-163823

よび気相からなる混合相を気相と固相に分離するために用いる多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その気孔率が45%以上60%以下であり、その孔径100 μ m以上の細孔容積が全細孔容積の10%以下であり、その表面から内部に向かって開口および貫通する全細孔の比表面積 (Mm^2/g) (以下、細孔比表面積と呼ぶ) と、そのフィルタ表面における表面粗さ ($\text{N}\mu\text{m}$) の関係が $1000\text{M} + 85\text{N} \geq 530$ の範囲に有ることを特徴とする。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】

【実施例】以下、本発明の実施例について述べる。本発明による多孔質セラミックフィルタは、例えば以下のようにして製造する。まず、コージェライト理論組成点を中心とした SiO_2 : 42~56重量%、 Al_2O_3 : 30~45重量%、 MgO : 12~16重量%の領域となるようにタルク、カオリン、アルミナ、シリカ、およびその他のコージェライト化原料を調合し、この混合物にグラファイト等の造孔剤を0~50重量%加え、さらにメチルセルローズ、界面活性剤等の成形助剤、水、アルコール等の溶媒を加えて混合混練し、押し出し成形によってハニカム構造体とする。このハニカム構造体をコージェライト化反応が十分進行し得る温度で焼成した後、貫通孔の一方端と他方端とを交互に閉塞（千鳥目封じ止め）し、所定のセラミックフィルタを得る。